



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 102 41 266 A1 2004.03.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: 102 41 266.9

(51) Int Cl. 7: C07C 29/14

(22) Anmeldetag: 06.09.2002

C07C 45/50, C07C 45/82

(43) Offenlegungstag: 18.03.2004

(71) Anmelder:

Oxeno Olefinchemie GmbH, 45772 Marl, DE

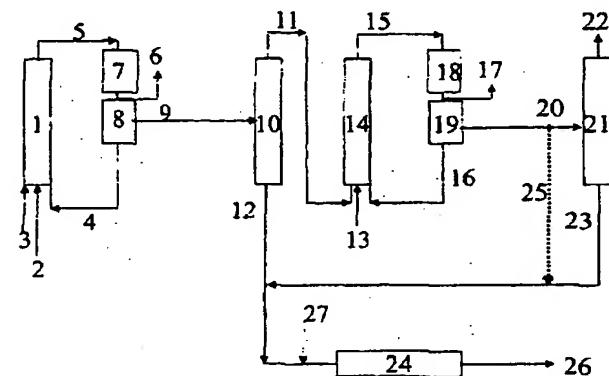
(72) Erfinder:

Kaizik, Alfred, Dipl.-Chem. Dr., 45772 Marl, DE;
Büschen, Wilfried, Dipl.-Chem. Dr., 45721 Haltern
am See, DE; Drost, Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr.,
45770 Marl, DE; Tötsch, Walter, Dipl.-Chem. Dr.,
45770 Marl, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch ein- oder mehrstufige Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen, Abtrennen des Katalysators und anschließende Hydrierung der zuvor destillativ abgetrennten Hydroformylierungsprodukte, wobei alle Verfahrensschritte in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen durch ein- oder mehrstufige Hydroformylierung von Olefinen oder Olefingemischen in Gegenwart eines Kobalt-Katalysators, Abtrennen des Katalysators und anschließende Hydrierung der abgetrennten Hydroformylierungsprodukte, wobei alle Verfahrensschritte in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

[0002] Höhere Alkohole, insbesondere solche mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen, können bekanntlich durch katalytische Hydroformylierung (auch als Oxoreaktion bezeichnet) der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Olefine und durch anschließende Hydrierung der gebildeten Aldehyde hergestellt werden. Die Alkohole können als Lösemittel oder als Vorstufe für Detergenzien oder Weichmacher genutzt werden.

Stand der Technik

[0003] Verfahren zur Hydroformylierung von Olefinen sind in der Literatur in großer Zahl beschrieben. Die Wahl des Katalysatorsystems und der optimalen Reaktionsbedingungen für die Hydroformylierung sind von der Reaktivität des eingesetzten Olefins abhängig. Der Einfluss der Struktur des eingesetzten Olefins auf dessen Reaktivität in einer Hydroformylierungsreaktion ist z. B. von J. FALBE, „New Syntheses with Carbon Monoxide“, Springer Verlag, 1980, Berlin, Heidelberg, New York, Seite 95 ff. beschrieben.

[0004] Technische Olefingemische, die als Edukte für die Hydroformylierungsreaktion verwendet werden, enthalten oftmals Olefinisomere der verschiedensten Strukturen mit unterschiedlichen Verzweigungsgaden, unterschiedlicher Lage der Doppelbindung und Olefine unterschiedlicher Molmassen. Dies gilt insbesondere für Olefingemische, die durch Di-, Tri- oder weitergehende Oligomerisierung von Olefinen mit 2 bis 8 C-Atomen oder anderen leicht zugänglichen höheren Olefinen bzw. durch Cooligomerisierung der genannten Olefine entstanden sind. Als Beispiele für typische Olefingemische, die technisch für die Hydroformylierung relevant sind, seien Tri- und Tetrapropen sowie Di-, Tri- und Tetrabutene genannt.

[0005] Bei einer technisch durchgeführten Hydroformylierung ist es erwünscht, neben einem hohen Umsatz eine hohe Selektivität zu erreichen, um eine optimale Ausnutzung des Rohstoffes zu gewährleisten. Um einen hohen Umsatz zu erreichen, müssen bei langsam reagierenden Olefinen oft eine relativ lange Reaktionszeit und/oder höhere Reaktionstemperaturen in Kauf genommen werden. Reaktivere Olefine werden dagegen unter den gleichen Reaktionsbedingungen schon in weitaus kürzerer Zeit zu den Aldehyden umgesetzt. Bei der gemeinsamen Hydroformylierung von Gemischen von Olefinen unterschiedlicher Reaktivität führt dies dazu, dass man relativ lange Reaktionszeiten benötigt, um einen ausreichenden Umsatz auch der schwerer oxierbaren Olefine zu erzielen. Die aus den leichter umsetzbaren Olefinen entstehenden Aldehyde werden jedoch relativ schnell gebildet und liegen dann neben den schwerer hydroformylierbaren Olefinen im Reaktor vor. Dies führt zu unerwünschten Neben- und Folgereaktionen der Aldehyde, z. B. zur Hydrierung, zu Kondensationsreaktionen sowie zur Bildung von Acetalen und Halbacetalen. Vor allem wegen der unterschiedlichen Reaktivität der Olefinisomeren ist es schwierig, bei einer Hydroformylierungsreaktion hohe Umsätze und gleichzeitig hohe Selektivitäten zu erzielen.

[0006] Neben der unvorteilhaften Auswirkung auf die Selektivität gibt es zwei weitere Aspekte, die gegen eine gemeinsame Hydroformylierung von Olefingemischen in einer Stufe bis zu hohen Umsätzen sprechen. Zum einen erfordern die relativ langen Reaktionszeiten bei einer vorgegebenen Kapazität oder Reaktorleistung relativ große Reaktorvolumina. Dies ist insbesondere deshalb nachteilig, weil es sich bei Hydroformylierungsverfahren um Prozesse handelt, die bei erhöhtem Druck ablaufen und die Investitionskosten für Druckreaktoren mit deren Größe exponentiell ansteigen. Zum anderen ist man in der Steuerung des Prozesses in den gewünschten Produkteigenschaften der Aldehyde, z.B. bestimmt durch das Verhältnis der linearen (n) zu verzweigten (i) Aldehyden (n/i-Verhältnis), eingeschränkt.

[0007] Als Lösung für die unterschiedlichen Reaktivitäten wurden mehrstufige Reaktionsfahrweisen – mit oder ohne einer Zwischenabtrennung der in einer Reaktionsstufe gebildeten Produkte – entwickelt.

[0008] In GB 1 387 657 wird eine zweistufige Hydroformylierung beschrieben, bei der das Reaktionsprodukt der ersten Stufe gasförmig ausgetragen wird und nach Auskondensation der Aldehyde bzw. Alkohole das Abgas der ersten Stufe, das nicht umgesetzte Olefine enthält, zum einen Teil in die erste Stufe zurückgeführt und zum anderen Teil in einen zweiten Reaktor geleitet wird.

[0009] Eine weitere Variante einer zweistufigen Hydroformylierung ist in DE 32 32 557 beschrieben. In der ersten Stufe werden die Olefine unter Verwendung eines Kobaltkatalysators mit Umsätzen von 50 bis 90 % hydroformyliert, der Kobaltkatalysator vom Reaktionsgemisch abgetrennt und die gebildeten Aldehyde zusammen mit den nicht umgesetzten Olefinen in eine zweite Hydroformylierungsstufe eingebracht. Der hier eingesetzte ligandmodifizierte Kobaltkatalysator bewirkt nicht nur die Hydroformylierung der Olefine, sondern gleichzeitig eine Hydrierung der Aldehyde zu den Alkoholen.

[0010] In DE 100 34 360 wird ein Verfahren zur mehrstufigen Kobalt- oder Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen zu Alkoholen und/oder Aldehyden beschrieben, wobei

die Olefine

- a) in einem Hydroformylierungsschritt bis zu einem Umsatz von 20 bis 98 % hydroformyliert werden,
- b) der Katalysator aus dem so erhaltenen flüssigen Reaktoraustrag entfernt wird,
- c) das so erhaltene flüssige Hydroformylierungsgemisch in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend Olefine und Paraffine und eine Sumpffraktion, enthaltend Aldehyde und/oder Alkohole getrennt wird,
- d) die in der Leichtsiederfraktion enthaltenden Olefine in weiteren Verfahrensstufen, umfassend die Verfahrensschritte a, b und c umgesetzt werden und die Sumpffraktionen der Verfahrensschritte c) aller Verfahrensstufen vereinigt werden.

[0011] Bevorzugt wird dieses Verfahren so ausgeübt, dass der flüssige Reaktoraustrag der Hydroformylierungsschritte a) eine homogene Flüssigphase ist. Die Kobalt- oder Rhodium-Katalysatoren werden bevorzugt so eingesetzt, dass sie homogen im flüssigen Reaktoraustrag der Hydroformylierungsschritte a) gelöst sind.

[0012] In EP 1 057 803 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Olefinen oder Olefingemischen offenlegt. Dabei wird in der ersten Reaktionsstufe das Einsatzolefin in Gegenwart eines Kobaltkatalysators zu 50 bis 90 % hydroformyliert. Nach der Abtrennung des Katalysators werden vom Reaktoraustrag die nicht umgesetzten Olefine destillativ abgetrennt und die abgetrennten Olefine im zweiten Hydroformylierungsreaktor umgesetzt. Die Hydroformylierungsprodukte aus beiden Stufen können zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. In beiden Reaktionsstufen wird als Katalysator $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder $\text{HCo}(\text{CO})_4$ eingesetzt, der außerhalb der Hydroformylierungsreaktoren erzeugt wird. Aus dem Reaktionsgemisch der Hydroformylierung wird vor Weiterverarbeitung durch Extraktion mit einer Base der Kobaltkatalysator entfernt.

[0013] Nachteilig bei diesem Verfahren ist die aufwendige Katalysatoraufarbeitung und die nicht zufriedenstellende Ausbeute. So kann nach Beispiel 5 aus einem Butendimergemisch maximal eine Ausbeute an C_9 -Alkoholgemisch von ca. 83 % erhalten werden.

[0014] Ein Hydroformylierungsverfahren, bei dem die Herstellung des aktiven Kobaltkatalysators aus einer wässrigen Kobaltsalzlösung, Extraktion des aktiven Kobaltkatalysators in die organische Phase und Hydroformylierung gleichzeitig in demselben Reaktor erfolgt, wird beispielsweise in DE 196 54 340 beschrieben.

[0015] In den meisten aus der Literatur bekannten, kobaltkatalysierten Hydroformylierungsverfahren wird der Kobaltkatalysator ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) nach dem Hydroformylierungsschritt oxidativ zerstört. Dies erfolgt in der Regel durch Umsetzen des Hydroformylierungsaustrags mit Luft in Gegenwart einer wässrigen Phase, wobei die so erzeugten Kobalt(II)salze in die wässrige Phase extrahiert werden. Die Abtrennung der wässrigen Phase erfolgt z. B. durch Dekantieren in einem Phasentrennbehälter oder in anderen dafür geeigneten Einrichtungen. Die organische Phase wird nach Abtrennung von der wässrigen Phase einer katalytischen Hydrierung zugeführt.

[0016] Die in der organischen Phase verbleibende Restmenge an Kobalt-Katalysator liegt in der Regel bei weniger 5 ppm Kobalt (gerechnet als Metall). Diese Kobaltrestmengen können mit der Betriebszeit negative Auswirkungen sowohl auf die Hydrierung als auch auf die destillative Aufarbeitung haben. Wie in DE 102 27 995.0 beschrieben, können diese Kobalt-Restgehalte durch eine Extraktion mit Wasser auf Kobalt-Gehalte kleiner 0,1 ppm reduziert werden.

[0017] Die Selektivität eines Verfahrens zur Herstellung von Alkoholen aus Olefinen wird maßgeblich vom Hydroformylierungsschritt, aber auch von den übrigen Verfahrensschritten wie Katalysatorabtrennung, Destillationen und Hydrierung bestimmt.

Aufgabenstellung

[0018] Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von höheren Oxo-Alkoholen (mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen) aus den entsprechenden Olefingemischen bereitzustellen, das hohe Umsätze mit hohen Selektivitäten verbindet, sich durch hohe Raum-Zeit-Ausbeuten auszeichnet und ein Produkt mit einem hohen Anteil von endständig hydroformylierten Olefinen bzw. nach der Hydrierung der so erhaltenen Aldehyden, den entsprechenden Alkoholen liefert.

[0019] Es wurde gefunden, dass durch ein Verfahren zur Herstellung von Alkoholen aus Olefinen, umfassend die Schritte kobaltkatalysierte Hydroformylierung der Olefine, Abtrennung des Katalysators und/oder der nicht umgesetzten Olefine und anschließende Hydrierung der so erhaltenen Produktfraktion, besonders gute Selektivitäten erreicht werden können, wenn alle Verfahrensschritte in Anwesenheit von Wasser erfolgen.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte

- a) Kobaltkatalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,
- b) Oxidative Zersetzung des aktiven Kobalt-Katalysators im Hydroformylierungsaustrag durch Umsetzung mit Sauerstoff-haltigen Gasen
- c) Trennung des Gemisches aus b) in eine Kobaltsalz enthaltende wässrige und eine die aliphatischen Al-

dehyde enthaltende organische Phase,

d) Destillative Auftrennung der organischen Phase in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine Aldehyd-haltige Sumpffraktion.

e) Hydrierung der Aldehyd-haltigen Sumpffraktion, dadurch gekennzeichnet, dass alle Verfahrensschritte in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

[0021] Bevorzugt weisen die Verfahrensschritte die im Folgenden noch definierten Wassergehalte auf. Der pH-Wert des Wassers ist in den Reaktionsschritten a), b), c), d), bevorzugt auch in e) kleiner oder gleich 7.

[0022] Wird das erfindungsgemäße Verfahren einstufig ausgeführt, kann optional der Schritt d) entfallen. In diesem Falle wird die im Schritt c) abgetrennte organische Phase direkt der Hydrierung e zugeführt.

[0023] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bzgl. jeder Verfahrensstufe und jedes Verfahrensschritts kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bevorzugt werden alle Verfahrensschritte kontinuierlich durchgeführt. Es sind mehrere Verfahrensvarianten möglich.

Variante 1:

[0024] In dieser Verfahrensvariante werden mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt d) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet und die in den Schritten d) aller Reaktionsstufen abgetrennten Aldehyd-haltigen Sumpffraktionen in einem gemeinsamen Schritt e) hydriert werden. In dieser Verfahrensvariante werden daher die Schritte a), b), c) und d) sukzessive durchlaufen und nur die Hydrierung der Aldehyd-haltige Sumpffraktion e) erfolgt gemeinsam für alle Reaktionsstufen.

[0025] Das Verfahren nach Variante 1 ist als Blockschema in Fig. 1 wiedergegeben. Im ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder Kobaltkatalysator und Wasser eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird auf 30 bis 15 bar entspannt und nach der mit Wasser und Luft durchgeführten Entkobaltung 7 in der ersten Katalysatorabtrennung (8) von Kobaltverbindung (4) befreit. Vor der Katalysatorabtrennung 8 wird überschüssiges Synthesegas 6 abgezogen. Die Kobaltsalze enthaltende wässrige Phase wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 zurückgeführt. Mit Katalysator seien hier auch Vorstufen von Katalysatoren, z. B. Kobalt(II)salzlösungen, bezeichnet. Die vom Katalysator befreite organische Phase 9 wird in einer Trennstufe 10 in eine Kohlenwasserstofffraktion 11, die überwiegend aus nicht umgesetzten Olefinen besteht, und Rohaldehyd 12 getrennt. Die Leichtsieder 11, Synthesegas 13 und eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder ein bereits gebildeter Kobaltkatalysator und Wasser 16 werden in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 eingebbracht. Das Hydroformylierungsgemisch 15 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 wird auf 30 bis 15 bar entspannt und nach der mit Wasser und Luft durchgeführten Entkobaltung 18 in der zweiten Katalysatorabtrennung 19 vom Katalysator 16 befreit. Vor der Katalysatorabtrennung 19 wird überschüssiges Synthesegas 17 abgezogen. Der abgetrennte Katalysator 16 wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 zurückgeführt. Das entkatalysierte Hydroformylierungsgemisch 20 kann in der Trennstufe 21 in eine Kohlenwasserstofffraktion 22, die überwiegend aus gesättigten Kohlenwasserstoffen besteht, und Rohaldehyd 23 aufgetrennt werden. Gegebenenfalls kann ein Teil der Kohlenwasserstofffraktion 22 in den Reaktor 14 zurückgeföhrt werden. (Leitung in Fig. 1 nicht gezeichnet).

[0026] Vor dem und/oder in den Hydrierreaktor 24 kann optional zusätzliches Wasser 27 eingespeist werden. Eine weitere Ausgestaltung dieser Verfahrensvariante besteht darin, dass das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch 20 ohne Auftrennung in der Trennstufe 21 zusammen mit dem Rohaldehyd 12 aus der ersten Hydroformylierungsstufe der Hydriereinheit 24 zugeführt wird (Leitung 25). Die Rohaldehyde 12 und 23 bzw. 12 und 20 werden im Hydrierreaktor 24 mit Wasserstoff zu dem Rohalkohol 26 hydriert, der optional in einer nicht dargestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden kann.

Variante 2

[0027] In dieser Verfahrensvariante werden zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt d) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe und der organische Austrag der Schritte c) beider Stufen in den Schritt d) der ersten Reaktionsstufe geleitet werden. Hier weist jede Reaktionsstufe einen Hydroformylierungsschritt a), einen Entkobaltungsschritt b) und einen Katalysatorabtrennungsschritt c) auf, wobei die abgetrennte Katalysatorphase in den jeweiligen Hydroformylierungsschritt zurückgeleitet wird. Die abgetrennte organische Phase wird in einem für beide Reaktionsstufen gemeinsamen Trennschritt d) in eine Leichtsiederfraktion und eine Aldehyd-haltigen Sumpfraktion getrennt. Die so erhaltene Leichtsiederfraktion wird in den Hydroformylierungsschritt a) der zweiten Reaktionsstufe, die abgetrennte

Sumpffaktion in einen gemeinsamen Hydrierschritt e) geleitet.

[0028] Das Blockschema dieser Verfahrensvariante ist in Fig. 2 dargestellt. Im ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung oder Kobaltkatalysator zusammen mit Wasser eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird auf 50 bis 15 bar entspannt und nach der mit Wasser und Luft durchgeführten Entkobaltung 7 in der ersten Katalysatorabtrennung 8 von Kobaltverbindungen befreit. Vor der Katalysatorabtrennung 8 wird das überschüssige Synthesegas 6 abgezogen. Die Kobalsalze enthaltende wässrige Phase 4 wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 zurückgeführt. Die entkobaltete organische Phase 9 wird in die Trennstufe 10 geleitet. Dort wird sie zusammen mit dem entkobalteten Hydroformylierungsgemisch 20 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 in eine Fraktion 11, die die nicht umgesetzten Olefine und inerte Paraffine enthält, und Rohaldehyd 21 getrennt. Die Kohlenwasserstofffraktion 11 wird, nach Ausschleusung eines Teilstroms 12 zur Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen (Paraffinen) und sonstigen, nicht olefinischen Verbindungen, zusammen mit Synthesegas 13 sowie einer wässrigen Lösung einer Kobaltverbindung oder einem Gemisch aus Kobaltkatalysator und Wasser 19 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 geführt. Das Hydroformylierungsgemisch 30 wird auf 15 bar entspannt und nach der mit Wasser und Luft durchgeführten Entkobaltung 17 in einer zweiten Katalysatorabtrennung 18 vom Katalysator 19 befreit. Vor der Katalysatorabtrennung 18 wird das überschüssige Synthesegas 16 abgezogen. Der abgetrennte Katalysator 19 wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung eines kleinen Teilstroms und nach Ergänzung durch frischen Katalysator, in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 14 zurückgeführt. Das entkobaltete zweite Hydroformylierungsgemisch 20 wird mit dem Hydroformylierungsgemisch 9 der ersten Stufe, wie bereits erwähnt, in die Trennstufe 10 eingespeist. Der Rohaldehyd 21 wird in der Hydriereinheit 22 mit Wasserstoff zum Rohalkohol 23 hydriert werden. Dieser Alkohol kann in einer nicht dargestellten Destillation auf den reinen Alkohol aufgearbeitet werden.

[0029] Vor dem und/oder in den Hydrierreaktor 22 kann optional zusätzliches Wasser 24 eingespeist werden.

[0030] Die Ausschleusung der gesättigten Kohlenwasserstoffe kann anstatt über den Teilstrom 12 auch durch Aufarbeitung eines Teilstroms des entkobalteten Hydroformylierungsprodukts 20 erfolgen (nicht dargestellt). Technisch ist dies zum Beispiel durch eine destillative Auftrennung dieses Teilstroms in Leichtsieder, die ausschleust werden, und Aldehyde, die in das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch 20 oder den Rohaldehyd 21 zurückgeführt werden, realisierbar.

[0031] Diese Ausführungsform der Erfindung weist für jede Verfahrensstufe einen Hydroformylierungsschritt a), eine Entkobaltungsstufe b) sowie einen Katalysatorabtrennungsschritt c) auf, wobei die vereinigten flüssigen Hydroformylierungsgemische, in einem gemeinsamen Destillationsschritt d) in Leichtsieder- und Sumpffaktion getrennt werden, mit der Maßgabe, dass der in den Schritten b) und c) abgetrennte Katalysator direkt oder nach Aufarbeitung in den Hydroformylierungsschritt a) der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt wird.

Variante 3

[0032] In einer weiteren Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens werden zwei Reaktionsstufen durchlaufen, wobei die in Schritt d) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe geleitet und die Schritte b), c) und e) für beide Reaktionsstufen gemeinsam durchgeführt werden. Hier erfolgt die Aufarbeitung der Hydroformylierungsgemische aus Verfahrensschritt a) beider Reaktionsstufen in gemeinsamen Schritten b), c) und e).

[0033] Diese Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist in Fig. 3 dargestellt. In den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 werden das Olefingemisch 3, das Synthesegas 2 (Kohlenmonoxid und Wasserstoff) sowie eine wässrige Lösung einer Kobaltverbindung 4 eingespeist. Das so erhaltene Hydroformylierungsgemisch 5 wird zusammen mit dem Hydroformylierungsgemisch 18 aus dem zweiten Hydroformylierungsreaktor 17 als vereinigte Hydroformylierungsasträge auf 30 bis 15 bar entspannt und nach der mit Wasser und Luft durchgeführten Entkobaltung 7 in der Katalysatorabtrennung 8 vom Katalysator 9 befreit. Vor der Katalysatorabtrennung 8 wird das überschüssige Synthesegas 6 abgezogen. Man erhält ein Gemisch 10, das die gebildeten Aldehyde, Alkohole und nicht umgesetzte Olefine enthält. Der Katalysator 9 wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung einer Teilmenge und Ergänzung durch frischen Katalysator, in die beiden Teilstrome 4 und 16 unterteilt. Teilstrom 4 wird in den ersten Hydroformylierungsreaktor 1 und Teilstrom 16 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 17 zurückgeföhrt. Der entkobaltete Hydroformylierungsastrag 10 wird in der Trennstufe 11 in die Kohlenwasserstofffraktion 12 und den Rohaldehyd 14 aufgetrennt. Die Kohlenwasserstofffraktion 12, die die nicht umgesetzten Olefine enthält, wird, gegebenenfalls nach Ausschleusung einer Teilmenge 13 zur Abtrennung von gesättigten Kohlenwasserstoffen oder sonstigen nicht olefinischen Verbindungen, zusammen mit Synthesegas 15 und wässriger Lösung einer Kobaltverbindung oder einem Gemisch aus Kobaltkatalysator und Wasser 16 in den zweiten Hydroformylierungsreaktor 17 eingeleitet. Der Rohaldehyd 14 wird in der Hydriereinheit 19 mit Wasserstoff zum Rohalkohol 20 hydriert werden. Dieser kann wiederum in einer nicht dar-

gestellten Destillation auf reinen Alkohol aufgearbeitet werden.

[0034] Vor dem und/oder in den Hydrierreaktor 19 kann wie in den Varianten 1 und 2 optional zusätzliches Wasser 21 eingespeist werden.

[0035] Auch bei der Variante 3 ist es möglich, die Ausschleusung von gesättigten Kohlenwasserstoffen über eine separate Aufarbeitung eines Teilstroms des Hydroformylierungsgemisches 18 durchzuführen, zum Beispiel durch destillative Abtrennung der Leichtsieder. Diese Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die vereinigten Reaktorausträge aller Hydroformylierungsschritte a) nur eine Entkobaltingsstufe b) und einen Katalysatorabtrennungsschritt c) und einen Olefin-Abtrennungsschritt d) durchlaufen, mit der Maßgabe, dass die in den Verfahrensschritten b) und c) abgetrennte Katalysatorlösung direkt oder nach Aufarbeitung aufgeteilt und die Hydroformylierungsschritte a) der einzelnen Verfahrensstufen zurückgeführt wird.

[0036] Die Varianten 1 bis 3, die hier für Verfahren mit zwei Hydroformylierungsstufen beschrieben wurden, gelten sinngemäß auch für Verfahren mit mehr als zwei Hydroformylierungsstufen.

[0037] Im folgenden werden die Reaktionsschritte a)–e) näher erläutert.

a) Hydroformylierungsreaktion

[0038] Die Reaktoren, in denen die Hydroformylierung durchgeführt wird, können in allen Verfahrensstufen gleich oder verschieden sein. Beispiele für einsetzbare Reaktortypen sind Blasensäulen, Schlaufenreaktoren, Strahldüsenreaktoren, Rührreaktoren und Rohrreaktoren, die zum Teil kaskadiert und/oder mit Einbauten versehen sein können.

[0039] Die Edukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind Olefine oder Gemische von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen sowie mit end- oder innenständigen C-C-Doppelbindungen. Die Gemische können aus Olefinen gleicher, ähnlicher (± 2) oder deutlich unterschiedlicher ($> \pm 2$) C-Zahl bestehen. Als Olefine, die entweder in reiner Form, in einem Isomerengemisch oder in einem Gemisch mit weiteren Olefinen anderer C-Zahl als Edukt eingesetzt werden können, seien beispielsweise genannt: 1-, 2- oder 3-Hexen, 1-Hepten, lineare Heptene mit innenständiger Doppelbindung (2-Hepten, 3-Hepten usw.), Gemische linearer Heptene, 2- oder 3-Methyl-1-hexen, 1-Octen, lineare Octene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Octene, 2- oder 3-Methylhepten, 1-Nonen, lineare Nonene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Nonene, 2-, 3- oder 4-Methyloctene, 1-, 2-, 3-, 4- oder 5-Decen, 2-Ethyl-1-octen, 1-Dodecen, lineare Dodecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Dodecene, 1-Tetradecen, lineare Tetradecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Tetradecene, 1-Hexadecen, lineare Hexadecene mit innenständiger Doppelbindung, Gemische linearer Hexadecene. Geeignete Edukte sind weiterhin u. a. das bei der Dimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Hexene (Dipropen), das bei der Dimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Octene (Dibuten), das bei der Trimerisierung von Propen anfallende Gemisch isomerer Nonene (Tripropen), das bei der Tetramerisierung von Propen oder der Trimerisierung von Butenen anfallende Gemisch isomerer Dodecene (Tetrapropen- oder Tributen), das bei der Tetramerisierung von Butenen anfallende Hexadecen-Gemisch (Tetrabuten) sowie durch Cooligomerisierung von Olefinen mit unterschiedlicher C-Zahl (bevorzugt 2 bis 4) hergestellte Olefingemische, gegebenenfalls nach destillativer Trennung in Fraktionen mit gleicher oder ähnlicher (± 2) C-Zahl. Weiterhin können Olefine oder Olefingemische, die durch Fischer-Tropsch-Synthese erzeugt worden sind, eingesetzt werden. Darüber hinaus können Olefine, die durch Olefin-Metathese oder durch andere technische Prozesse hergestellt worden sind, verwendet werden. Bevorzugte Edukte sind Gemische isomerer Octene-, Nonene-, Dodecene- oder Hexadecene, d. h. Oligomere von niedrigen Olefinen, wie n-Butenen, Isobutene oder Propen. Andere ebenfalls gut geeignete Edukte sind Oligomere aus C_5 -Olefinen.

[0040] Für die Oligomerisierung von Butenen zu im Wesentlichen C_8 -Olefinen enthaltenden Gemischen gibt es im Prinzip drei Verfahrensvarianten. Lange bekannt ist die Oligomerisierung an sauren Katalysatoren, wobei technisch z. B. Zeolith oder Phosphorsäure auf Trägern eingesetzt werden. Hierbei werden Isomerengemische von verzweigten Olefinen erhalten, die im Wesentlichen Dimethylhexene darstellen (WO 92/13818). Ein ebenfalls weltweit ausgeübtes Verfahren ist die Oligomerisierung mit löslichen Ni-Komplexen, bekannt als DIMERSOL-Verfahren (siehe J. Schulze, M. Homann, „ C_4 -Hydrocarbons and Derivates“, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1989, S. 69 und B. CORNILS, W. A. HERRMANN, „Applied Homogeneous Catalysis with Organic-metallic Compounds“; Vol. 1 & 2, VCH, Weinheim, New York 1996). Die dritte Verfahrensvariante ist die Oligomerisierung an Nickel-Festbett-Katalysatoren; eines dieser Verfahren ist der OCTOL-Process (Hydrocarbon Process., Int. Ed. (1986) 65 (2. Sect.1) Seite 31–33).

[0041] Für die erfindungsgemäße Herstellung eines C_9 -Alkoholgemischs, das sich insbesondere für die Darstellung von Weichmachern eignet, wird bevorzugt ein C_8 -Olefingemisch, das aus linearen Butenen nach dem OCTOL-Prozess gewonnen wurde, eingesetzt.

[0042] Die Hydroformylierung der Olefine erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von Kobaltkatalysatoren, bevorzugt unmodifizierte Katalysatoren wie $HCo(CO)_4$ und/oder $Co_2(CO)_8$ und von Wasser. Es

- kann sowohl vorgebildeter Katalysator oder ein Katalysatorvortäufer, wie eine Kobaltverbindung, aus der im Reaktor der eigentliche Katalysator entsteht, in den Hydroformylierungsreaktor eingespeist werden.
- [0043] Wenn der fertige, aktive Katalysator (z. B. $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und/oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) eingesetzt wird, wird Wasser, Olefin, Katalysator und Synthesegas dem Reaktor zugeführt. Wasser kann dabei schon vor dem Reaktor in das Olefin dispergiert werden, beispielsweise durch Verwendung eines Statikmischers. Es ist jedoch auch möglich, alle Komponenten erst im Reaktor zu vermischen.
- [0044] Die Menge an Wasser im Hydroformylierungsreaktor kann im weiten Bereich variiert werden. Durch Einstellen des Mengenverhältnis von Wasser und Olefin und der Reaktionsparameter, beispielsweise Temperatur, kann im flüssigen Hydroformylierungsaustrag Wasser homogen gelöst oder zusätzlich dispergiert sein.
- [0045] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Bildung des Katalysators ($\text{HCo}(\text{CO})_4$ und/oder $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) in situ im Hydroformylierungsreaktor bevorzugt. Ein solcher Prozess wird z. B. in DE 196 54 340 beschrieben. Nach diesem Verfahren werden die Ausgangsstoffe, wie die Kobaltsalzlösung, die organische Phase und das Synthesegas, gleichzeitig, vorzugsweise mit Hilfe einer Mischdüse, im Gleichstrom von unten in den Reaktor eingebracht.
- [0046] Als Kobaltverbindungen werden bevorzugt Kobaltsalze wie Formiate, Acetate oder Salze von Carbonsäuren, die wasserlöslich sind, verwendet. Besonderes bewährt hat sich Kobaltacetat, das als wässrige Lösung mit einem Kobalt-Gehalt von 0,5 bis 3 Massen-% vorzugsweise von 0,8 bis 1,8 Massen-%, berechnet als Metall, eingesetzt wird. Ein weitere bevorzugte Einsatzlösung für die Herstellung des Katalysators ist die wässrige Kobaltsalzlösung, die bei der Entkobaltung (Schritte b und c) anfällt. In den eingesetzten Lösungen können auch mehr als eine Kobaltverbindung enthalten sein.
- [0047] Die im Hydroformylierungsreaktor gewünschte Wassermenge kann mit der Kobaltsalzlösung eingebracht werden, deren Konzentration in weitem Bereich variiert werden kann. Es ist jedoch auch möglich, neben der Kobaltsalzlösung zusätzliches Wasser einzuspeisen.
- [0048] Eine besondere Bedeutung wird bei dem kobaltkatalysierten Verfahren der Dosierung der Ausgangsstoffe in den Reaktor beigemessen. Die Dosievorrichtung muss eine gute Phasenvermischung und die Erzeugung einer möglichst hohen Phasenaustauschfläche gewährleisten. Ferner vorteilhaft, den Reaktorraum der Hydroformylierungsreaktoren durch den Einbau von 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4, senkrecht zur Fließrichtung des Reaktanden- und Produktenstromes angeordneten Lochblechen zu unterteilen. Durch die Reaktorkaskadierung wird die Rückvermischung gegenüber der einfachen Blasensäule stark vermindert und das Strömungsverhalten dem eines Rohreaktors angenähert. Diese verfahrenstechnische Maßnahme hat zur Folge, dass sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität der Hydroformylierung verbessert werden.
- [0049] Genaue Angaben über Hydroformylierungsschritte können in DE 199 39 491 und DE 101 35 906 entnommen werden.
- [0050] So wird gemäß DE 199 39 491 aus dem unteren Teil des Reaktors ein Teilstrom der flüssigen Mischphase (wässrige Kobaltsalzlösung/organische Phase) abgezogen und an einer höheren Stelle des Reaktors eingespeist.
- [0051] Nach DE 101 35 906 wird im Hydroformylierungsreaktor der Stand einer wässrigen Phase konstant gehalten, wobei die Konzentration an Kobaltverbindungen (berechnet als metallisches Kobalt) in dieser wässrigen Sumpfphase im Bereich von 0,4 bis 1,7 Massen-% liegt.
- [0052] In den Hydroformylierungsschritten können gleiche oder unterschiedliche Bedingungen eingestellt werden, bevorzugt sind Temperaturen von 100 bis 250 °C und Drücke von 100 bis 400 bar. Besonderes bewährt haben sich Temperaturen von 140 bis 210 °C und Synthesegas-Drücke von 200 bis 300 bar. Das Volumenverhältnis vom Kohlenmonoxid zum Wasserstoff im Synthesegas liegt im Allgemeinen zwischen 2 : 1 und 1 : 2, insbesondere im Volumenverhältnis von 1 : 1,5. Das Synthesegas wird vorteilhaft im Überschuss, zum Beispiel bis zu dem Dreifachen der stöchiometrischen Menge, verwendet.
- [0053] Bei mehrstufigen Verfahrensvarianten wird die Hydroformylierung vorteilhaft in der ersten Verfahrensstufe, in der die reaktiveren Olefine umgesetzt werden, bei Temperaturen zwischen 140 bis 195 °C, vorzugsweise bei 160 bis 185 °C durchgeführt. In dieser Verfahrensstufe werden Olefin-Umsätze zwischen 20 und 95 %, vorzugsweise zwischen 50 und 80 % angestrebt.
- [0054] Im flüssigen Hydroformylierungsaustrag beträgt die Konzentration an Kobaltverbindungen (berechnet als metallisches Kobalt) 0,01 bis 0,5 Massen-%, insbesondere 0,02 bis 0,08 Massen-% (bezogen auf die Summe aus organischer und wässriger Phase).
- [0055] Durch die unterschiedlichen Möglichkeiten der Wasserzugabe ist der Wassergehalt im Eintrag des Hydroformylierungsreaktors nur schwierig zu bestimmen. Im folgenden werden daher Angaben über den Wassergehalt im Austrag des Reaktors gemacht, wobei der Wassergehalt im Reaktoraustrag praktisch gleichbedeutend mit dem Wassergehalt der flüssigen Phase während der Reaktion ist.
- [0056] Die Wasserkonzentrationen in den flüssigen Hydroformylierungsausträgen können zwischen 0,1 bis 10 Massen-%, insbesondere zwischen 0,5 bis 5 Massen-% liegen. Die Wassergehalte der Hydroformylierungsausträge der einzelnen Stufen sind gleich oder verschieden. Bevorzugt ist das Wasser in den flüssigen Hydroformylierungsausträgen homogen gelöst.

b) Oxidative Zersetzung des aktiven Kobalt-Katalysators (Entkobaltung)

[0057] Der Produktausträge werden nach Verlassen der Hydroformylierungsreaktoren auf 15 bis 30 bar entspannt und in die jeweiligen Trennstufe c) inklusive Entkobaltung b) geleitet. Im Entkobaltungsschritt b) wird der Produktaustrag (flüssige Phase) der Hydroformylierungsreaktion a) in Gegenwart einer wässrigen Kobalt(II)salzen enthaltenen Carbonsäurelösung ("Prozesswasser") mit Sauerstoff-haltigen Gasen, insbesondere Luft oder Sauerstoff bei Temperaturen von 130 bis 190 °C umgesetzt und so oxidativ von Kobalt-Carbonylkomplexen befreit. Die Entkobaltungsverfahren sind gut bekannt und in der Literatur ausführlich, wie z. B von J. FALBE, in „New Syntheses with Carbon Monoxide“, Springer Verlag (1980), Berlin, Heidelberg, New York, Seite 158 ff., beschrieben.

[0058] Die Entkobaltung b) wird vorzugsweise in einem mit Füllkörpern, wie z.B. Raschig-Ringen, befüllten Druckbehälter, in dem möglichst hohe Phasenaustauschfläche erzeugt wird, durchgeführt.

c) Trennung der organischen und wässrigen Phase

[0059] Die praktisch kobaltfreie organische Produktphase wird in einem nachgeschalteten Trennbehälter, d. h. der eigentlichen Trennstufe c), bei Temperaturen von 50 bis 90°C von der wässrigen Phase getrennt. Für die Phasentrennung werden vorzugsweise horizontal liegende Trennbehälter mit Einbauten verwendet. Die wässrige Phase, das "Prozesswasser", die das zurückextrahierte, aus der organischen Phase wiedergewonnene Kobalt in Form von Kobaltacetat/formiat enthält, wird, abgesehen von dem Teil, der in den Entkobalter als Prozesswasser zurückgeführt wird, ganz oder nach Ausschleusung eines geringen Anteils in den Oxo-Reaktor der jeweiligen Verfahrensstufe zurückgeführt und vorzugsweise als Ausgangsstoff für die in-situ Herstellung der Kobalt-Katalysatorkomplexe verwendet.

[0060] Optional kann vor der Rückführung des Prozesswassers in den Hydroformylierungsreaktor ein Teil der überschüssigen Ameisensäure entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Destillation erfolgen. Eine andere Möglichkeit besteht darin, einen Teil der Ameisensäure zu zersetzen, beispielsweise katalytisch, wie in DE 100 09 207 beschrieben.

[0061] Weiterhin ist es möglich, aus der bei der Entkobaltung anfallenden Kobaltsalzlösung durch Vorcarboonylierung den eigentlichen Hydroformylierungskatalysator ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und/oder $\text{HCo}(\text{CO})_4$) herzustellen und in den Hydroformylierungsreaktor zurückzuführen.

d) Destillative Auftrennung

[0062] Der organische Reaktionsaustrag, der nach dem Hydroformylierungsschritt und der Entkobaltung anfällt, enthält nicht umgesetzte Olefine, Aldehyde, Alkohole, Ameisensäureester und Hochsieder sowie Spuren an Kobaltverbindungen. Dieser Austrag wird einer Stofftrennung (Schritt d) zugeführt, bei der die Leichtsieder, vorzugsweise die nicht umgesetzten Olefine von den Wertprodukten (Aldehyd, Alkohol, Formiate) abgetrennt werden.

[0063] Die Abtrennung der Olefine von den Hydroformylierungsprodukten kann durch Destillation oder Wasserdampfdestillation erfolgen.

[0064] Die Leichtsiederfraktion (Kopffraktion) enthält die nicht umgesetzten Olefine, die durch Hydrierung von Olefinen entstandenen Paraffine, gelöstes Wasser und gegebenenfalls geringe Mengen an Wertprodukten. Sie wird in den Hydroformylierungsschritt der nächsten Reaktionsstufe oder gegebenenfalls der letzten Reaktionsstufe geleitet.

[0065] Bei der destillativen Auftrennung des entkobalteten Hydroformylierungsgemisches liegt der Wassergehalt im Kolonnenzulauf zwischen 0,1 und 5 Massen-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 2 Massen-%, d. h. die Auftrennung wird mit diesem Wassergehalt durchgeführt.

[0066] Gegebenenfalls wird dem feuchten entkobalteten Hydroformylierungsgemisch Wasser zugesetzt.

[0067] Das Sumpfprodukt der Auftrennung, enthaltend die Hydroformylierungsprodukte (Aldehyde, Alkohole, Formate usw.) enthält bevorzugt 0,01 bis 1 Massen-% Wasser, insbesondere 0,05 bis 0,5 Massen-%. Gegebenenfalls wird an geeigneter Stelle der Kolonne Wasser eingespeist.

[0068] Die destillative Trennung kann bei verschiedenen Drücken, vorzugsweise bei verminderten Drücken durchgeführt werden. Wird die Stofftrennung durch Wasserdampfdestillation vorgenommen, gelten für den bevorzugt eingehaltenen Wassergehalt im Sumpfprodukt die gleichen Grenzen wie bei der destillativen Trennung, nämlich 0,01 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5 Massen-%.

[0069] Bei der Stofftrennung hat der Kolonnenzulauf und die Fraktion mit den Hydroformylierungsprodukten (Aldehyden, Alkoholen, Formaten, Wasser usw.) einen pH-Wert kleiner oder gleich 7.

[0070] Die erhaltene Leichtsiederfraktion (Kopffraktion) kann ein- oder zweiphasig sein. Ihre organische Phase enthält die nicht umgesetzten Olefine, die durch Hydrierung von Olefinen entstandenen Paraffine, gelöstes Wasser und gegebenenfalls geringe Mengen an Wertprodukten. Sie wird in den Hydroformylierungsschritt der

nächsten Reaktionsstufe oder gegebenenfalls der letzten Reaktionsstufe geleitet.

[0071] Die nach Abtrennung der nicht umgesetzten Olefine enthaltene Fraktionen mit den Hydroformylie-
rungsprodukten jeder Hydroformylierungsstufe können getrennt oder gemeinsam hydriert (Schritt e) werden.

e) Hydrierung

[0072] Die nach Abtrennung der nicht umgesetzten Olefine enthaltene Fraktionen mit den Hydroformylierungsprodukten jeder Hydroformylierungsstufe können getrennt oder gemeinsam hydriert (Schritt e) werden.

[0073] Optional ist es möglich, das entkobaltete Hydroformylierungsgemisch der letzten Stufe ohne eine Abtrennung der Olefine zu hydrieren, d. h., Schritt d entfällt bei dieser Verfahrensvariante in der letzten Stufe.

[0074] Man kann zur Hydrierung z. B. Nickel-, Kupfer-, Kupfer/Nickel-, Kupfer/Chrom-, Kupfer/Chrom/Nickel-, Zink/Chrom-, Nickel/Molybdän-Katalysatoren verwenden. Die Katalysatoren können trägerfrei sein, oder die hydrieraktiven Stoffe bzw. ihre Vorläufer können auf Träger, wie beispielsweise Siliciumdioxid oder Aluminiumdioxid, aufgebracht sein.

[0075] Bevorzugte Katalysatoren, an denen die Hydroformylierungsgemische hydriert werden, enthalten, jeweils 0,3 bis 15 Massen-% Kupfer und Nickel sowie als Aktivatoren 0,05 bis 3,5 Massen-% Chrom und vorteilhaft 0,01 bis 1,6 Massen-%, vorzugsweise 0,02 bis 1,2 Massen-% einer Alkalikomponente auf einem Trägermaterial, vorzugsweise Aluminiumoxid und Siliciumdioxid. Die Mengenangaben beziehen sich auf den noch nicht reduzierten Katalysator. Die Alkalikomponente ist optional.

[0076] Die Katalysatoren werden vorteilhaft in einer Form eingesetzt, in der sie einen geringen Strömungswiderstand bieten, z. B. in Form von Granulaten, Pellets oder Formkörpern, wie Tabletten, Zylindern, Strangextrudate oder Ringen. Sie werden zweckmäßig vor ihrem Einsatz aktiviert, z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom.

[0077] Die Hydrierung, bevorzugt eine Flüssigphasenhydrierung, wird im Allgemeinen unter einem Gesamtdruck von 5 bis 100 bar durchgeführt, insbesondere zwischen 15 und 500 bar durchgeführt. Eine Hydrierung in der Gasphase kann auch bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden, mit entsprechend großen Gasvolumina. Werden mehrere Hydrierungsreaktoren eingesetzt, können die Gesamtdrücke in den einzelnen Reaktoren innerhalb der genannten Druckgrenzen gleich oder verschieden sein.

[0078] Die Reaktionstemperaturen liegen bei Hydrierung in flüssiger oder gasförmiger Phase in der Regel zwischen 120 und 220 °C, insbesondere zwischen 140 und 180 °C. Beispiele für solche Hydrierungen sind in den Patentanmeldungen DE 198 42 369 und DE 198 42 370 beschrieben.

[0079] Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Das benötigte Wasser kann im Reaktorzulauf enthalten sein. Es ist jedoch auch möglich, Wasser an geeigneter Stelle in die Hydrierapparatur einzuspeisen. Bei Gasphasenhydrierung wird Wasser zweckmäßig in Form von Wasserdampf zugeführt. Ein bevorzugtes Hydrierverfahren ist die Flüssigphasenhydrierung unter Zusatz von Wasser, wie sie beispielsweise in DE 100 62 448 beschrieben ist.

[0080] Die Hydrierung wird bevorzugt bei einem Wassergehalt von 0,05 bis 10 Massen-%, insbesondere 0,5 bis 5 Massen-%, ganz besonders 1 bis 2,5 Massen-% durchgeführt. Der Wassergehalt wird am Hydieraustrag bestimmt.

[0081] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne die Anwendungsbreite einzuschränken, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt.

Ausführungsbeispiel

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Hydroformylierung von Di-n-Buten in Abwesenheit von Wasser

[0082] In einem 21-Hochdruckautoklaven, der mit einem Rührer und elektrischer Beheizung versehen war, wurden 800 g Di-n-Buten (C_8 -Oleingemisch aus dem Octol-Prozess der OXENO GmbH) in Gegenwart von 2,35 g Di-Kobaltoctacarbonyl der Fa. Fluka bei 180 °C und konstant gehaltenem Synthesegasdruck von 280 bar hydroformyliert. Das Synthesegas enthielt 50 Vol. % CO und 50 Vol.-% H₂. Das mit Kobaltcarbonylen beladene Di-n-Buten mit einem Gehalt von ca. 0,1 Massen-% Kobalt (gerechnet als Metall) wurde unter den oben genannten Reaktionsbedingungen 3 Stunden lang hydroformyliert. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch entspannt aus dem Autoklaven entleert und durch Behandlung mit 5%-iger Essigsäure und Luft bei 80 °C vom Co-Katalysator befreit. Es wurden 990 g Hydroformylierungsgemisch erhalten, die mittels Gaschromatographie analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 Spalte 1 aufgeführt. Danach wurde ein Di-n-Buten-Umsatz von 91,1 % bei einer Wertproduktselektivität von 85,0 % erzielt, entsprechend einer Wertproduktausbeute von 77,4 % bezogen auf eingesetztes Di-n-Buten. Als Wertprodukte wurden C₉-Aldehyde, C₉-Alkohole und Isononylfomiate betrachtet.

Beispiel 2 (gemäß der Erfindung)

Hydroformylierung von Di-n-Buten in Gegenwart von Wasser

[0083] In der gleichen Versuchsvorrichtung, wie im Beispiel 1, wurden 800 g Di-n-Buten (C_8 -Olefin aus dem Octol-Prozess der OXENO GmbH) in Gegenwart eines Kobaltkatalysators und Wasser bei 180 °C und konstant gehaltenem Synthesegasdruck von 280 bar hydroformyliert. Das Synthesegas enthielt 50 Vol.-% CO und 50 Vol.-% H₂. Für die Herstellung des aktiven Kobalt-Katalysators wurde als Katalysator-Vorläufer eine wässrige Kobaltacetat-Lösung mit 1,35 Massen.-% Co verwendet. Diese Kobaltacetat-Lösung wurde unter Röhren 7 Stunden bei 170 °C und 280 bar mit Synthesegas behandelt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Entspannen wurden die gebildeten Kobaltcarbonyle durch Extraktion mit Edukt Di-n-Buten in die organische Phase überführt. Nach Abtrennen der wässrigen Phase wurde das mit Kobaltcarbonylen beladene Di-n-Buten mit einem Gehalt von 0,09 Gew.-% Kobalt (gerechnet als Metall) und 1,5 Massen.-% Wasser unter den oben genannten Reaktionsbedingungen 3 Stunden lang hydroformyliert.

[0084] Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch entspannt aus dem Autoklaven entleert und durch Behandlung mit 5%-iger Essigsäure und Luft bei 80 °C vom Co-Katalysator befreit. Es wurden 995 g Hydroformylierungsgemisch erhalten, die mittels Gaschromatographie analysiert wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 Spalte 2 aufgeführt. Danach wurde ein Di-n-Buten-Umsatz von 91,5 % bei einer Wertproduktselektivität von 89,8 % erzielt, entsprechend einer Wertproduktausbeute von 82,2 % bezogen auf eingesetztes Di-n-Buten. Als Wertprodukte wurden C_9 -Aldehyde, C_9 -Alkohole und Isononylformiate betrachtet.

[0085] Gegenüber der Hydroformylierung ohne Wasser im Reaktionsgemisch nach Beispiel 1 führt die Hydroformylierung in Gegenwart von Wasser zur Steigerung der Wertproduktausbeuten um rund 5 % Prozentpunkte.

Tabelle 1

Zusammensetzung von Hydroformylierungsgemischen

Zusammenstellung nach GC-Analyse	Beispiel 1 Massen.-%	Beispiel 2 Massen.-%
C₈-Olefine	7,2	6,8
C₈-Paraffine	3,3	3,1
Isononanale	50,6	52,6
Ester/ Isononylformiate	3,5	4,2
Isonanol	25,9	27,9
Rückstand	9,5	5,4

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel):

 C_9 -Aldehydhydrierung in der Flüssigphase/Roh-Aldehyd – Wasser-freies Edukt

[0086] Ein Liter eines Reaktionsaustrags der Co-katalysierten Hydroformylierung von Dibuten mit 1,20 Gew.-% Wasser und 5,46 Gew.-% Hochsieder wurde nach Entfernung des Wassers (bis auf 150 ppm Restwasser) durch eine Labordestillation in einer Kreislaufapparatur bei 180 °C und 25 bar absolut an 100 g eines Cu/Cr/Ni-Katalysators auf Al₂O₃-Träger in der Flüssigphase hydriert. Die Abgasmenge betrug 1 Nl/h. Die Edukt- und Produkt-Analysen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2:

Versuchszeit (Stunden)	C ₈ -Kohlen- wasserstoffe (Gew.-%)	Isononanal (Gew.-%)	Formiat (Gew.-%)	Isononanol (Gew.-%)	Hochsieder (Gew.-%)
0	9,90	52,70	3,95	27,99	5,46
1	9,79	0,36	1,26	82,85	5,74
2	9,75	0,24	0,35	83,41	6,25
3	9,68	0,17	0,22	83,52	6,41

[0087] Wie man aus der Tabelle 2 entnehmen kann, werden die Hochsieder bei der Hydrierung von Isononanal ohne Wasserzusatz nicht gespalten.

Beispiel 4 (gemäß der Erfindung):

C₉-Aldehydhydrierung/Roh-Aldehyd – Wasser-haltiges Edukt

[0088] Ein Liter eines Reaktionsaustrags der Co-katalysierten Hydroformylierung von Dibuten mit 1,20 Gew.-% Restwassers und 5,46 Gew.-% Hochsieder wurden in einer Kreislaufapparatur bei 180 °C und 25 bar absolut an 100 g eines Cu/Cr/Ni-Katalysators auf Al₂O₃-Träger in der Flüssigphase hydriert. Die Abgasmenge betrug 1 Nl/h. Die Edukt- und Produkt-Analysen sind, wasserfrei gerechnet, in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3:

Versuchszeit (Stunden)	C ₈ -Kohlen- wasserstoffe (Massen-%)	Isononanal (Massen-%)	Formiat (Massen-%)	Isononanol (Massen-%)	Hochsieder (Massen-%)
0	9,90	52,70	3,95	27,99	5,46
1	9,88	0,69	0,85	83,65	4,93
2	9,87	0,21	< 0,01	85,32	4,59
3	9,86	0,18	< 0,01	85,55	4,40

[0089] Wie man Tabelle 4 entnehmen kann, werden bei der Hydrierung von Roh-Isononanal in Gegenwart von Wasser im Edukt die Hochsieder teilweise zu Wertprodukten gespalten und die Formate schneller und praktisch quantitativ abgebaut. Nach der Hydrierung enthielt der flüssige Reaktionsaustrag 1,01 Gew.-% Wasser.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Alkoholen mit 7-17 Kohlenstoffatomen durch eine oder mehrere Reaktionsstufen, jeweils umfassend die Schritte
 - a) Kobaltkatalysierte Hydroformylierung von Olefinen mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen,
 - b) Oxidative Zersetzung des aktiven Kobalt-Katalysators im Hydroformylierungsaustrag durch Umsetzung mit Sauerstoff-haltigen Gasen
 - c) Trennung des Gemisches aus b) in eine Kobaltsalz enthaltende wässrige und eine die aliphatischen Aldehyde enthaltende organische Phase,
 - d) Destillative Auftrennung der organischen Phase in eine Leichtsiederfraktion, enthaltend nicht umgesetzte Olefine und eine Aldehyd-haltige Sumpffaktion.

- e) Hydrierung der Aldehyd-haltigen Sumpffaktion,
dadurch gekennzeichnet,
dass alle Verfahrensschritte in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die kobaltkatalysierte Hydroformylierung (Schritt a) mit einem Wassergehalt der flüssigen Phase von 0,1–10 Massen-% durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der nicht umgesetzten Olefine in Schritt d) durch Wasserdampfdestillation erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt d) erhaltene Aldehyd-haltige Sumpffaktion einen Wassergehalt von 0,01 bis 1 Massen-% aufweist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung der Aldehyd-haltigen Sumpffaktion in Schritt e) mit einem Wassergehalt von 0,05 bis 10 Massen-% durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des Wassers in den Stufen a, b, c und d kleiner oder gleich 7 ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt d) abgetrennte Leichtsiederfraktion ganz oder teilweise in Schritt a) zurückgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt c) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet wird.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt d) abgetrennte Leichtsiederfraktion in den Schritt a) der folgenden Reaktionsstufe geleitet, und die in den Schritten d) aller Reaktionsstufen abgetrennten Aldehyd-haltigen Sumpffaktionen in einem gemeinsamen Schritt e) hydriert werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt d) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe und die Aldehyd-haltige Sumpffaktion der Schritte d) beider Stufen in den Schritt e) der ersten Reaktionsstufe geleitet werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass zwei Reaktionsstufen durchlaufen werden, wobei die in Schritt d) der ersten Reaktionsstufe abgetrennten Leichtsieder in den Schritt a) der zweiten Reaktionsstufe geleitet und die Schritte b), c) und e) für beide Reaktionsstufen gemeinsam durchgeführt werden.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

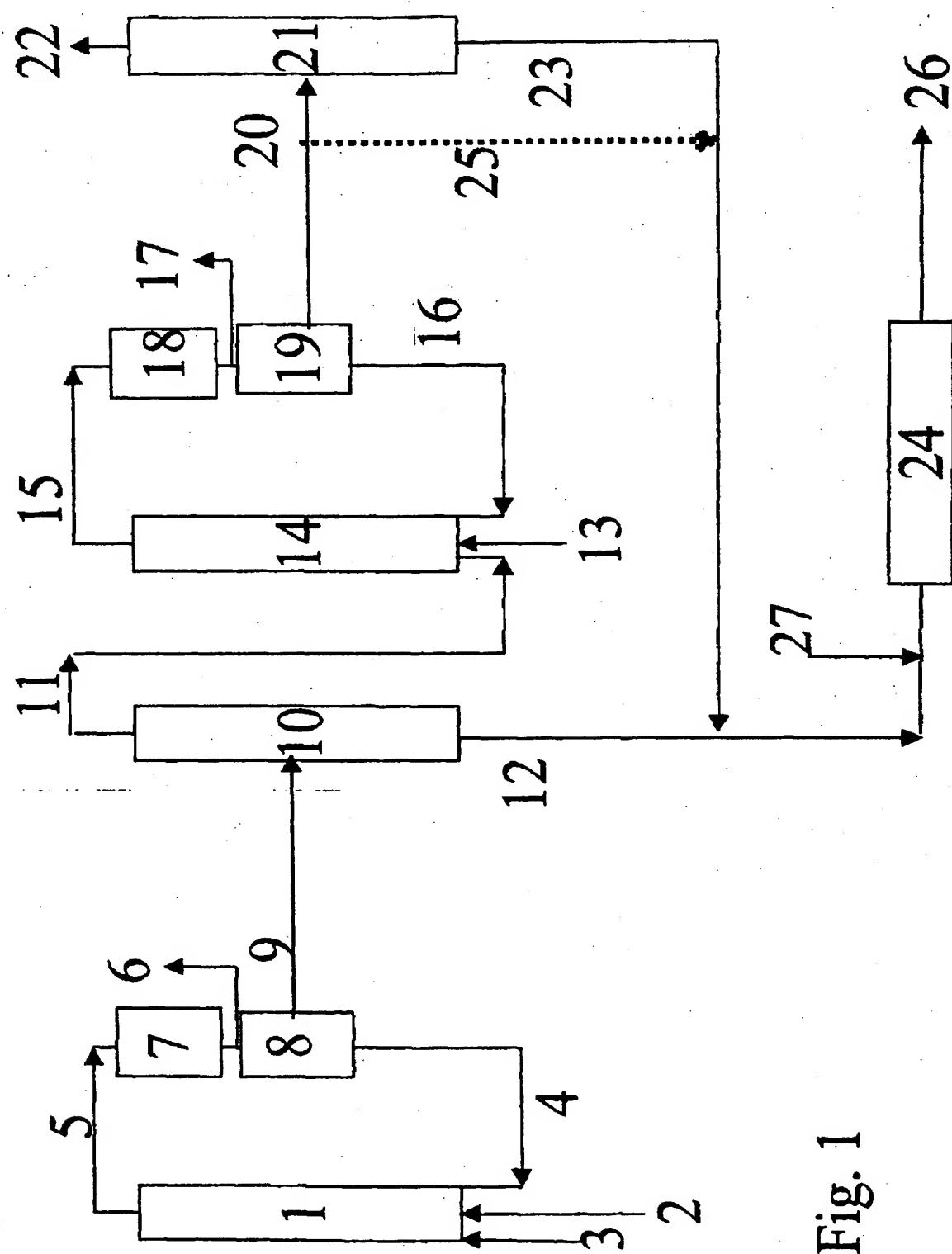


Fig. 1

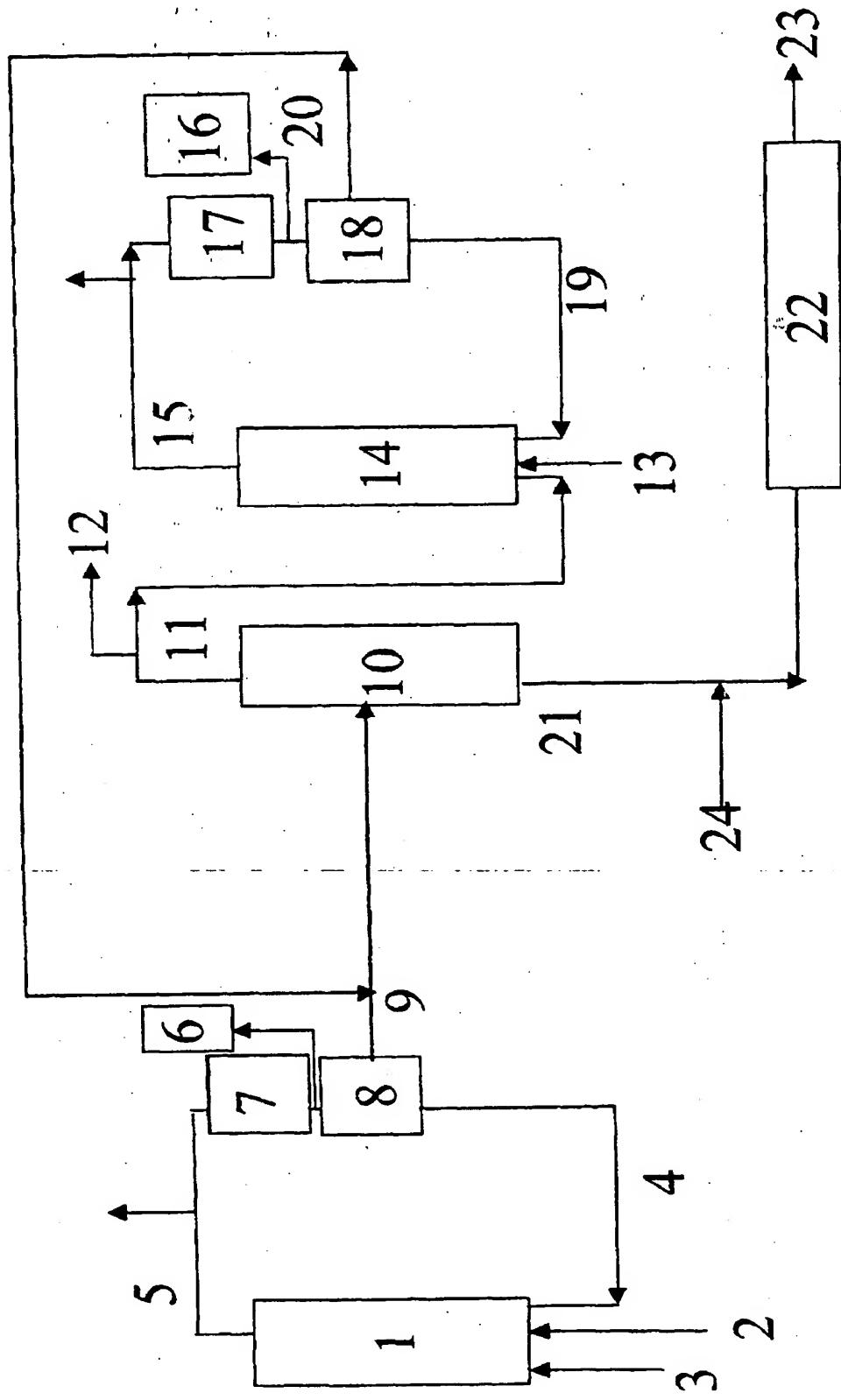


Fig. 2

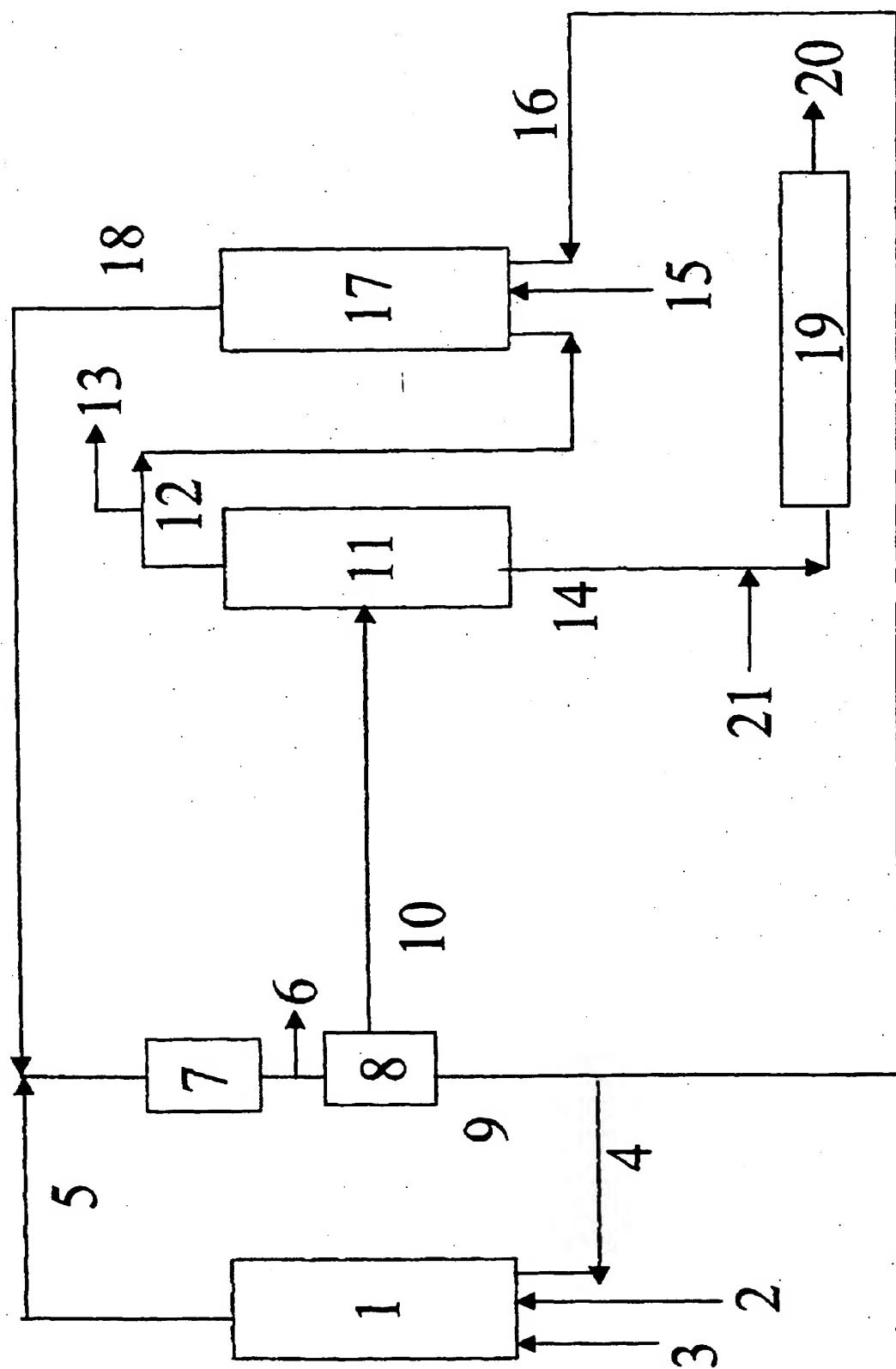


Fig. 3